

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ЯЩЕНКО ОЛЬГА ВАСИЛІВНА

УДК 676.16.022.6.034+
676.166.6+676.2+ 620.3

**РЕСУРСООЩАДНА ТЕХНОЛОГІЯ
ОДЕРЖАННЯ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ІЗ НЕДЕРЕВНОЇ
РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ**

05.17.06 – Технологія полімерних і композиційних матеріалів

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, професор

Барбаш Валерій Анатолійович, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», професор кафедри екології та технології рослинних полімерів

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент

Будаш Юрій Олександрович, Київський національний університет технологій і дизайну, професор кафедри прикладної екології, технології полімерів і хімічних волокон

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
Мишак Володимир Дмитрович, Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України заступник директора з наукової роботи

Захист відбудеться «7» квітня 2021 р. о 14 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.24 у Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37, корп. 21, ауд. 209.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці ім. Г.І. Денисенка Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», за адресою: 03056, м. Київ, проспект Перемоги, 37.

Автореферат розісланий « » _____ 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради, к.т.н., доцент

В.В. Глуховський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Целюлоза є найбільш розповсюдженою органічною речовиною на Землі, яка знаходить широке застосування у різних галузях промисловості, зокрема у целюлозно-паперовій, хімічній, фармацевтичній. Останнім часом целюлоза досліджується і використовується для виробництва наноцелюлози, яка має такі унікальні властивості, як: низьку щільність і теплоємність, нетоксичність і високі механічні показники, біосумісність і біодеградацію, що дозволяє застосовувати її у виробництві оптоелектроніки і хімічних джерел енергії, сорбентів і паперу, для поліпшення термостійкості та інших показників композиційних матеріалів.

Наноцелюлоза виробляється, в основному, із деревини хвойних порід деревини і бавовни. Для країн з обмеженим запасом деревини актуальним є розробка технологій отримання целюлози і наноцелюлози з доступної рослинної сировини, зокрема із недеревної рослинної сировини (НДРС). Україна є державою з розвиненим сільським господарством, має значні площі посівів зернових та технічних культур, в результаті їх перероблення утворюються волокнисті продукти, які можуть бути сировинною базою для виробництва целюлози і наноцелюлози. Тому розробка нових ресурсощадних екологічно безпечних технологій перероблення недеревної рослинної сировини у целюлозу, наноцелюлозу та композиційні матеріали на її основі є актуальною науково-технічною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота пов'язана з виконанням тематичних планів кафедри екології та технології рослинних полімерів КПІ ім. Ігоря Сікорського за період із 2013 по 2019 роки, зокрема виконання наступних держбюджетних тем: № 2645–п «Розробка ресурсозберігаючих технологій перероблення вітчизняної недеревної рослинної сировини у целюлозовмісну продукцію», № державної реєстрації 0113U001810 (2013-2014); № 2833-п «Розробка і застосування нових екологічно безпечних технологій отримання наноцелюлози, продуктів хімічних і фармацевтичних виробництв із недеревної рослинної сировини», № державної реєстрації 0115 U 002411 (2015-2016); № 2002-п «Розробка екологічно більш чистих технологій одержання композиційних матеріалів на основі наноцелюлози, мікрокристалічної та оксидцелюлози із вітчизняної рослинної сировини» № державної реєстрації 0117 U 004265 (2017-2019).

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – розробка ресурсощадної технології одержання із вітчизняної рослинної сировини наноцелюлози та композиційних матеріалів на її основі.

Для досягнення поставленої мети в роботі поставлено наступні завдання:

- отримати із вітчизняної рослинної сировини целюлозу екологічно більш безпечними органосольвентними способами делігніфікації;
- встановити закономірності впливу основних технологічних факторів процесів одержання із органосольвентної целюлози наноцелюлози на показники її якості;

- розрахувати експериментально-статистичні моделі досліджених процесів одержання наноцелюлози та здійснити пошук оптимальних значень технологічних параметрів цих процесів;
- розробити технології одержання із наноцелюлози композиційних матеріалів.

Об'єкти дослідження – процеси одержання із недеревної рослинної сировини органосольвентної целюлози, наноцелюлози і композиційних матеріалів на її основі.

Предмет дослідження – технологічні параметри процесів одержання із недеревної рослинної сировини органосольвентної целюлози, наноцелюлози та композиційних матеріалів на їх основі.

Методи дослідження. В роботі використано наступні фізичні і хімічні методи досліджень: растрова електронна мікроскопія для вивчення морфологічної будови НДРС та органосольвентної целюлози, рентгенівський дифракційний метод (РСА) для дослідження зміни надмолекулярної структури НДРС і целюлози на різних стадіях її термохімічної обробки; інфрачервона спектроскопія із Фур'є перетворювачем (ІЧ-спектроскопія) для визначення зміни хімічного складу, термогравіметричний метод (ТГА) – термічної стійкості НДРС і целюлози; трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ) та атомна силова мікроскопія (АСМ) для встановлення розмірів одержаної наноцелюлози із НДРС.

Наукова новизна одержаних результатів. В результаті теоретичних та експериментальних досліджень одержано наступні результати:

1. Визначено значення технологічних параметрів одержання органосольвентної целюлози із стебел пшеничної соломи у системі ізобутанол – гідроксид калію – каталізатор, які забезпечують ступінь делігніфікації рослинної сировини на 97 %.
2. Розраховано аналітичним і графічним методами константи швидкості та енергію активації процесів делігніфікації пшеничної соломи в системі ізобутанол – КОН – гідразин та ізобутанол – вода – КОН – антрахінон, які описуються кінетичним рівнянням другого порядку;
3. Встановлено вплив основних параметрів (тривалості, температури) процесу делігніфікації недеревної рослинної сировини з використанням оцтової кислоти та пероксиду водню на показники якості (вміст лігніну та мінеральних речовин) отриманої органосольвентної целюлози з різних видів однорічних рослин;
4. Запропоновано нову послідовність технологічних операцій (органосольвентне варіння – лужна обробка) процесу одержання органосольвентної целюлози з недеревної рослинної сировини, придатної для хімічного перероблення, зокрема для одержання наноцелюлози;
5. Удосконалено технологічний процес гідролізу органосольвентної целюлози із недеревної рослинної сировини за рахунок зменшення витрат сульфатної кислоти та проведення нейтралізації наноцелюлозної суспензії методом електродіалізу.
6. Набуло подальшого розвитку використання наноцелюлози як зміцнюючої добавки для покращення фізико-механічних показників різних видів паперу і картону на 15 % від показників стандарту, застосування наноцелюлози в розчині для замішування цементу, що дозволило знизити нормальну густину цементного

тіста, скоротити час початку та кінця тужавлення цементу, збільшити міцність на стиск цементних зразків, що найменше на 37 %

Практичне значення одержаних результатів.

Показано, що хімічний склад НДРС близький до хімічного складу листяних порід деревини, що дає змогу використовувати її як сировину для отримання целюлози з метою розширення сировинної бази для підприємств целюлозно-паперової і хімічної промисловості та збереження лісових насаджень хвойних та листяних порід деревини.

Встановлено, що для зменшення енергетичних витрат і покращення показників наноцелюлози рекомендується використовувати органосольвентну целюлозу з НДРС у вологому стані без сушіння.

Удосконалено технологію одержання наноцелюлози з органосольвентної недеревної целюлози методом гідролізу сульфатною кислотою концентрацією 43% і та ультразвуковою обробкою, що охороняється патентом України на корисну модель № 108548.

Удосконалено процеси нейтралізації наноцелюлозної суспензії методом електродіалізу з виділенням концентрованої сульфатної кислоти.

Доведено позитивний вплив одержаної наноцелюлози на покращення фізико-механічних показників паперу і картону. Наприклад, нанесення 5 г/м² наноцелюлози на поверхню паперу для гофрування збільшує показник опору площинному стисканню на 34%, а додавання 5 кг наноцелюлози на тонну офсетного паперу збільшує кількість подвійних перегинів до 78 проти 30 за стандартом ГОСТ 9094.

Встановлено, що додавання 0,1% наноцелюлози від маси цементу зменшує об'єм води для замішування на 17%, прискорює тверднення цементного розчину, збільшує міцність цементних зразків на стиск на 37,0%.

Розроблено технологічну інструкцію з одержання органосольвентної целюлози, придатної для хімічного перероблення, зокрема для виготовлення наноцелюлози. Розроблено технологічну інструкцію з одержання наноцелюлози. Доцільність введення наноцелюлози в цементну суміш підтверджено актом впровадження на одному з підприємств цементної промисловості. Результати роботи впроваджено в навчальний процес кафедри екології та технології рослинних полімерів.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літератури за темою дисертаційної роботи, проведенні та обробці одержаних результатів аналітичних та експериментальних досліджень, участі у підготовці публікацій за результатами досліджень, апробації результатів роботи на наукових конференціях. Аналіз та узагальнення отриманих результатів, математичне моделювання процесів одержання органосольвентної целюлози із НДРС, наноцелюлози, композиційних матеріалів, формулювання висновків та проведення випробувань виконано разом із науковим керівником дисертації.

Апробація результатів досліджень. Основні положення дисертації та її результати доповідались та обговорювались на конференціях: 3rd International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO-2015 (Lviv, 2015); Ukrainian–Germany Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology (Kyiv, 2015); VI Міжнародної конференції

студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2016); The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" NANO – 2016 (Lviv, 2016); X Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали», (м. Київ, 2017); V International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO – 2017 (Chernovtsy, 2017); VI International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO – 2018 (Kyiv, 2018); The 8th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties» (Zatoka, Ukraine, 2018); VII International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO-2019 (Lviv, 2019),

Публікації. За результатами досліджень опубліковано 31 наукова праця, у тому числі 13 статей у наукових фахових виданнях, з них 10 статей у виданнях іноземних держав Європейського Союзу, які включені до міжнародних наукометричних баз, 3 у виданнях України, 5 патентів України на корисну модель, 13 тез доповідей в збірниках матеріалів міжнародних наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, який містить 190 найменування та 5 додатків на 16 сторінках, загальний обсяг дисертації становить 206 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і задачі досліджень, показано наукову новизну роботи та практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі проведено аналітичний огляд інформаційних джерел за темою дисертаційної роботи, розглянуто сучасний стан і проблеми перероблення недеревної рослинної сировини та пошук альтернативних джерел для отримання целюлози, придатної для подальшого хімічного перероблення, зокрема в наноцелюлозу та композиційні матеріали на її основі. Проведено аналіз існуючих способів отримання целюлози та наноцелюлози з НДРС. Показано, що основною сировиною для отримання целюлози є деревина, запаси якої обмежені, мають тривалий термін відновлення, а її використання погіршує екологічний стан довкілля. Показано можливість використання як джерела целюлози НДРС. Досліджено основні переваги та недоліки відомих способів отримання наноцелюлози: механічного, хімічного, ферментативного. Сформульовано вимоги до целюлози, придатної для подальшого хімічного перероблення, зокрема для отримання наноцелюлози. Проаналізовано можливість використання наноцелюлози в композиційних матеріалах. Обрано об'єкт і предмет дослідження.

У другому розділі наведено характеристики представників НДРС, що досліджувалися у роботі (стебла пшеничної соломи і міскантусу, волокна льону і кенафу), та методи і методики досліджень.

Для варіння органосольвентної целюлози використовували оцтову кислоту, пероксид водню, ізобутиловий спирт. Описано методики одержання органосольвентної целюлози із НДРС за двома варіантами у дві стадії. За I-м варіантом, на першій стадії проводили лужну обробку рослинної сировини за

концентрації луку 5 – 15 %, за температури 97 ± 2 °C і 180 °C впродовж 30 – 240 хв, а на другій стадії – варіння целюлози в суміші оцтової кислоти і пероксиду водню за об'ємного відношення 70:30, гідромодуля 10:1, за температури 95 ± 2 °C впродовж 30 - 240 хв. За II-м варіантом, на першій стадії проводили варіння целюлози в суміші оцтової кислоти і пероксиду водню за об'ємного відношення 70:30, гідромодуля 10:1, за температури 95 ± 2 °C впродовж 30 - 240 хв, а на другій стадії – лужну обробку целюлози за концентрації луку 5 – 20 %, за температури $20 - 95 \pm 2$ °C впродовж 60 – 120 хв, для зменшення залишкового вмісту в ній лігніну і мінеральних речовин.

Гідроліз вологої целюлози проводили розчином сульфатної кислоти концентрацією 43, 50 і 64 %, за гідромодуля 10 : 1, температури 20, 40 і 60 °C, тривалістю від 30 до 90 хв. Для відмивання наноцелюлози від залишків кислоти проводили баготоразове центрифугування тривалістю 10 хв з подальшим електродіалізом та концентруванням сульфатної кислоти. Ультразвукову обробку отриманої суспензії наноцелюлози проводили на ультразвуковому диспергаторі УЗДН – 2т з частотою 22 КГц, потужністю 0,6 кВт. Для характеристики частинок наноцелюлозної суспензії використовували метод динамічного розсіювання світла з використанням аналізатору Zetasizer Nano (Malvern Instruments, Великобританія).

Для встановлення структури наночастинок целюлози отримано електронні мікрофотографії наноцелюлозної суспензії на трансмісійному електронному мікроскопі TEM 125K (SEIMI, Україна) з робочою напругою 100 кВ. Топографічні характеристики зразків наноцелюлози досліджено з використанням атомно-силової мікроскопії (AFM) на пристрої Solver Pro M з кремнієвим кантилівером, що сканує поверхню підкладки. Швидкість сканування та площа становили 0,6 лінії/с та 2×2 мкм², відповідно. Прозорість наноцелюлозних плівок визначено із спектрів електронного поглинання в УФ, видимій та ближньої інфрачервоної на двопробієвому спектрофотометрі 4802 (UNICO, США) з роздільною здатністю 1 нм. Спектри інфрачервоного випромінювання для зразків целюлози та наноцелюлози отримані з використанням спектрофотометру IFS66 (Bruker, США) з роздільною здатністю 2 см⁻¹.

Індекс кристалічності (ІК) зразків целюлози і наноцелюлози визначали за аналізом дифрактограм, знятих рентгенівським дифрактометром Ultima IV (Rigaku, Японія), за формулою: $ІК = [(I_{200} - I_{am})/I_{200}] \cdot 100\%$, де I_{200} – інтенсивність (200) рефлексу кристалічної області целюлози (близько 23 градусів), I_{am} - інтенсивність аморфного розсіювання за 18,5 градусів.

Ступінь полімеризації наноцелюлози визначали через в'язкість зразків, розчинених в мідно-аміачному розчині відповідно до ГОСТ 9105. Стандартні лабораторні відливки паперу та картону виготовлено на листовідливному апараті ЛА-1. Товщину, щільність та фізико-механічні показники отриманих плівок наноцелюлози вимірювали відповідно до стандартів. Для встановлення термічної стійкості целюлози і наноцелюлози використовували термоаналізатор SDT Q600.

Виготовлення цементних зразків з додаванням наноцелюлози та визначення нормальної густоти цементного тіста, термінів тужавіння та границі міцності при згині і стиску проведено відповідно до загальноприйнятих методик.

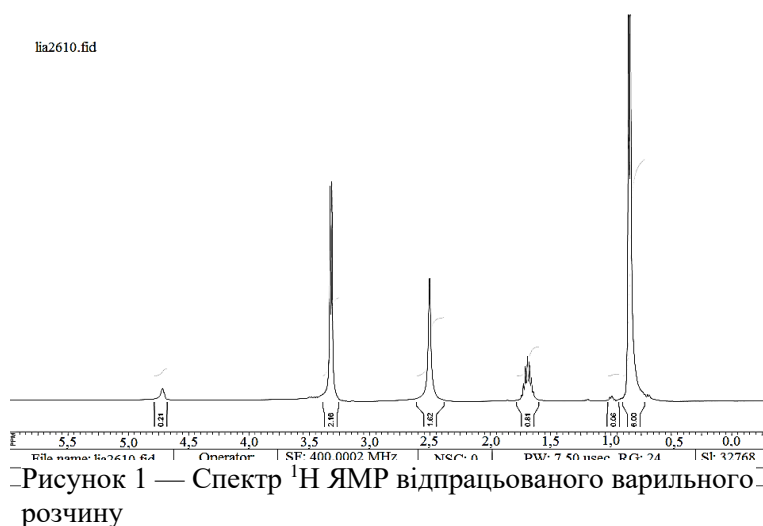
У третьому розділі наведено результати отримання органосольвентної целюлози із стебел пшеничної соломи і міскантусу, волокон льону і кенафу. В таблиці 1 наведено показники якості волокнистих напівфабрикатів, одержаних у процесі делігніфікації пшеничної соломи в системі ізобутиловий спирт — гідразин — КОН з різними каталізаторами за різної тривалості варіння і температурах від 140 до 180 °С. Із отриманих даних видно, що підвищення температури варіння

Таблиця 1

Показники якості волокнистих напівфабрикатів (ВНФ) із пшеничної соломи в середовищі ізобутанол – КОН – каталізатор, % від маси а.с.с.

Трива- лість, хв	Вихід ВНФ	Лігнін	Пенто- зани	Золь- ність	Трива- лість, хв	Вихід ВНФ	Лігнін	Пенто- зани	Золь- ність
Каталізатор антрахінон					Каталізатор гідразин				
Температура 150°C					Температура 140°C				
30	58,2	15,4	3,22	4,84	60	58,2	4,03	3,75	2,68
60	57,3	14,8	3,15	3,60	90	57,3	3,75	3,27	2,60
90	55,3	12,3	3,03	3,42	120	56,3	3,25	2,42	2,35
					150	55,2	2,6	2,07	1,96
Температура 160°C					Температура 150°C				
30	55,0	10,5	2,90	3,83	60	56,5	3,2	3,05	2,59
60	54,1	9,5	2,85	2,79	90	55,1	2,9	2,8	2,51
90	53,5	8,6	2,81	1,93	120	53,5	2,7	2,9	2,19
					150	51,6	2,1	1,3	1,76
Температура 180°C					Температура 160°C				
30	53,0	7,3	2,78	2,36	60	53,0	1,9	2,3	2,45
60	52,1	5,6	2,67	1,84	90	51,1	1,5	2,2	2,29
90	50,7	3,2	2,57	1,47	120	49,7	1,3	1,5	1,92
					150	49,0	1,1	0,93	1,63

пшеничної соломи призводить до прискорення процесу делігніфікації рослинної сировини, що підтверджується одержанням ВНФ із однаковими значеннями виходу і вмістом залишкового лігніну за меншу тривалість варіння. Органосольвентна делігніфікація стебел пшеничної соломи з використанням



ізобутилового спирту дозволяє одержати ВНФ, придатний для подальшого хімічного перероблення або виробництва картонно-паперової продукції. Методом протонного магнітного резонансу (^1H ЯМР) на приладі Bruker 170 Avance 500 в розчині дейтерированого хлороформу досліджено хімічний склад верхнього шару відпрацьованого варильного розчину ізобутиловий

спирт – КОН – каталізатор (рис. 1). На отриманих спектрах спостерігаються чотири основні піки: інтенсивний сигнал протонів ОН-групи в області 2,504 м.д.; пік інтегральної інтенсивності в області 0,849 м.д., який вказує на наявність протонів групи CH_3 ізобутанолу; пік в області 1,694 м.д. відповідає групі СН і дублет в області 3,321 м.д. — протонам групи CH_2 ізобутанолу.

Відсутність у спектрі домішок інших речовин свідчить про те, що верхній шар відпрацьованого варильного розчину є розчином ізобутанолу, який можливо використовувати на повторне варіння целюлози.

Для зниження вмісту залишкового лігніну та мінеральних речовин в одержаній органосольвентної целюлозі, а також для надання їй білості, проводили її додаткову термохімічну обробку в розчині оцтової кислоти та пероксиду водню за співвідношення 70:30 впродовж 120 хв за температури 97 ± 2 °С. Показники якості одержаної солом'яної целюлози, а також органосольвентної целюлози з інших представників НДРС та для порівняння сульфатної хвойної вибіленої целюлози наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Показники якості органосольвентної целюлози з недревної рослинної сировини, яку використовували для одержання наноцелюлози (% від маси а.с.с.)

Целюлоза	Вихід	Вміст залишкового лігніну	Вміст мінеральних речовин
Солом'яна ізобутанольна	35,5 – 41,5	0,28 – 0,85	0,68
Солом'яна, отримана за варіантом І	41,8 – 50,7	0,61 – 0,92	0,09 – 0,2
Льняна, отримана за варіантом ІІ	57 – 66	0,08 – 0,14	0,04 – 0,25
Кенафова, отримана за варіантом ІІ	42,8 – 48,6	0,03 – 0,08	0,05 – 0,07
Міскантусова, отримана за варіантом ІІ	29,6 – 26,5	0,27 – 0,1	0,02 – 0,05
Сульфатна хвойна вибілена целюлоза	-	0,23	0,23

З аналізу даних табл. 2 видно, що варінням в розчині гідроксиду натрію та суміші оцтової кислоти і пероксиду водню (ПОК) за варіантом І можна одержати целюлозу з вищим виходом (до 50 %) і меншим вмістом мінеральних речовин (до 0,2 %), ніж у середовищі ізобутанолу. Отримані органосольвентні целюлози із дослідженої НДРС за залишковим вмістом лігніну і мінеральних речовин не поступаються показникам промислової сульфатної хвойної вибіленої целюлози і тому використовувалися для одержання наноцелюлози. При цьому найбільший вихід має целюлоза з волокон льону, що обумовлено будовою та її хімічним складом. Найменший вихід має органосольвентна целюлоза з міскантуса (до 30 %), що пояснюється наявністю в середині його стебла мездри, яка розчиняється під час

варіння і зменшує вихід целюлози. Зміна морфології вихідної сировини та целюлози із НДРС після першої та другої стадій термохімічної обробки наведено на рис. 2. Відпрацьований щолок після органосольвентного варіння целюлози в суміші оцтової кислоти та пероксиду водню всіх представників НДРС підлягає регенерації шляхом його перегонки, після якої оцтова кислота повертається для

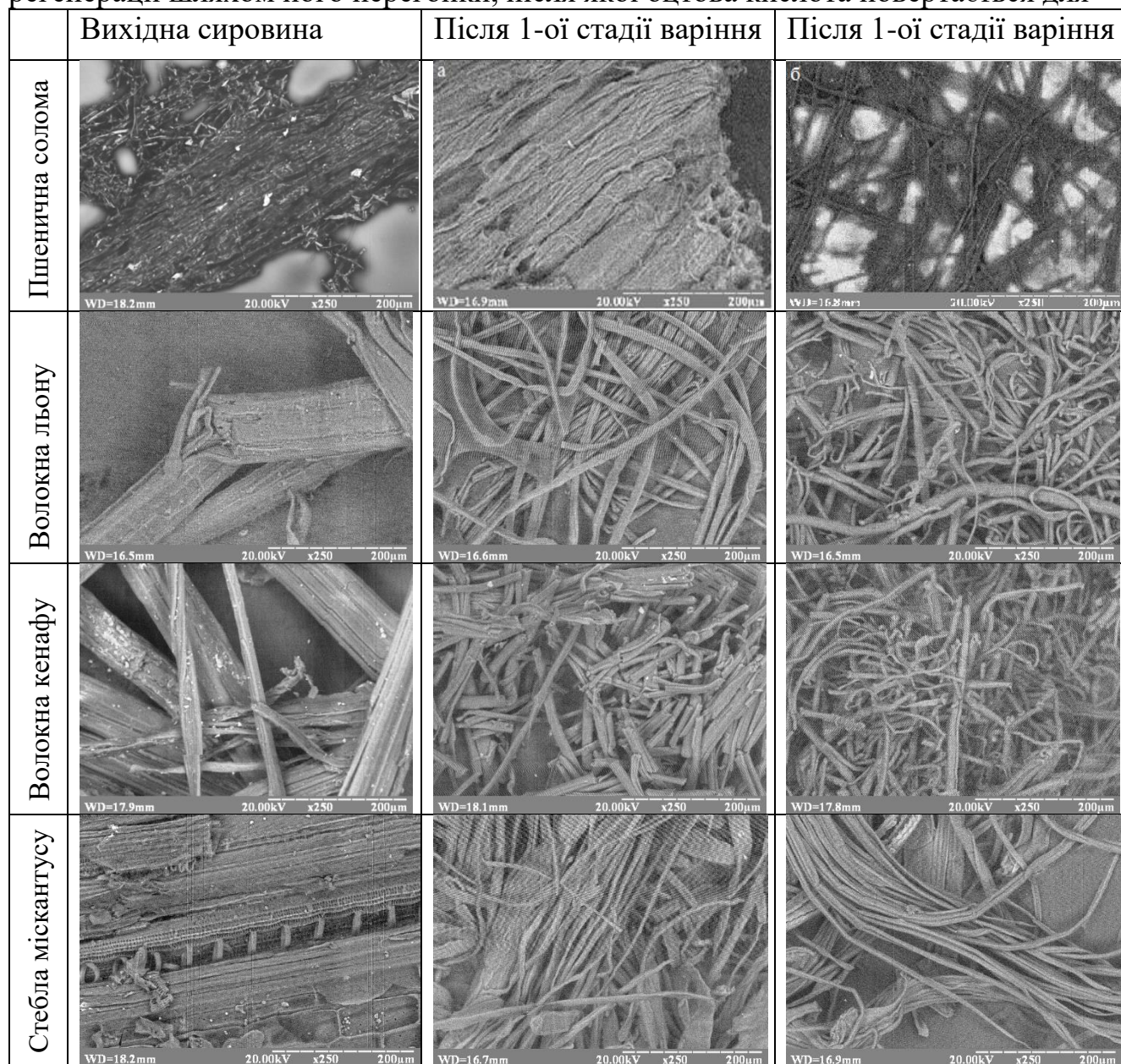


Рисунок 2 – Знімки СЕМ сировини та целюлози

приготування нового варильного розчину для делігніфікації НДРС. Лігнін виділяють з відпрацьованих розчинів осадженням, що досягається регулюванням концентрації, рН та температури розчину після органосольвентного варіння.

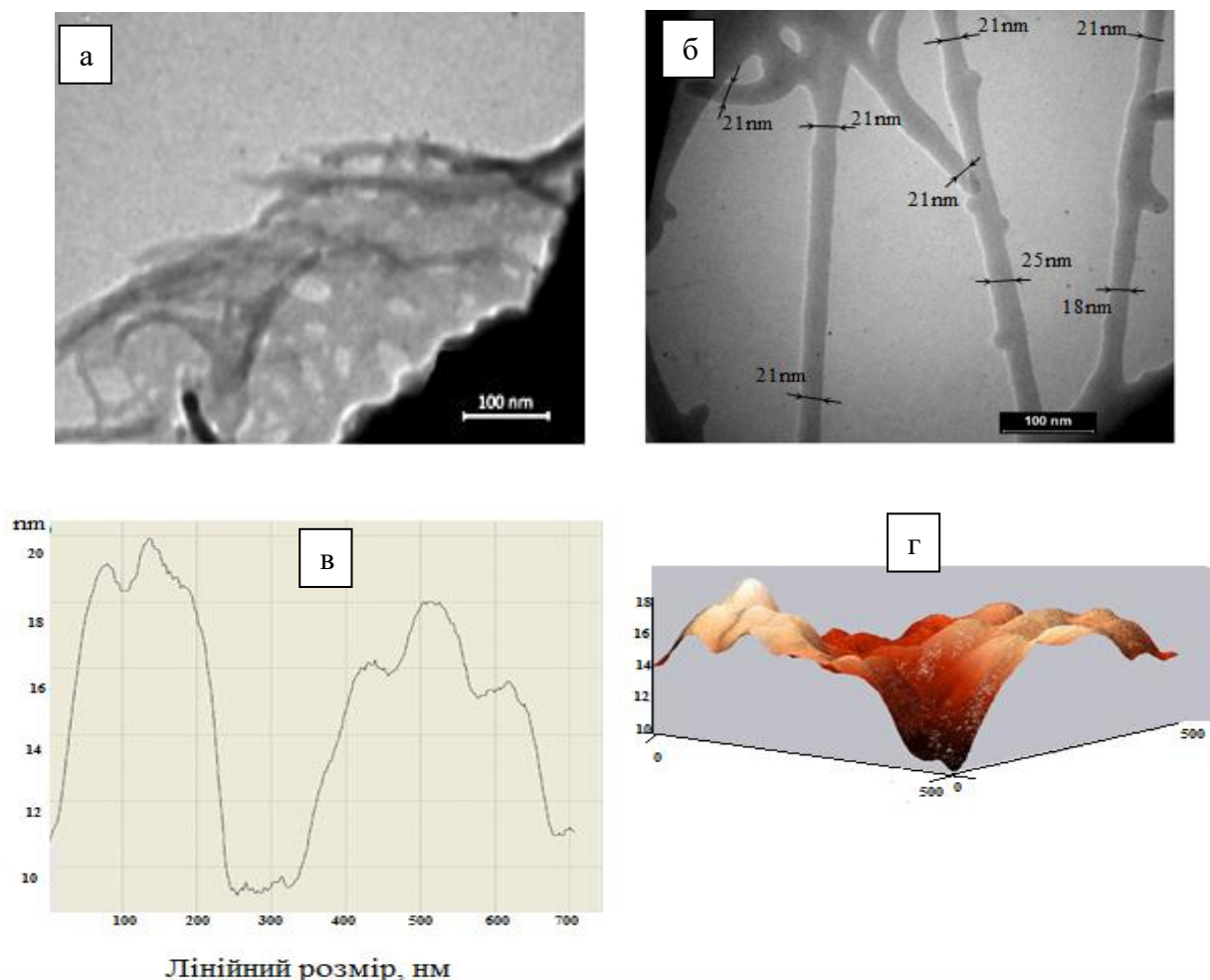
У **четвертому розділі** досліджено процес одержання наноцелюлози з органосольвентної целюлози з різних представників НДРС. Проаналізовано вплив концентрації сульфатної кислоти, тривалості та температури гідролізу, а також вплив ультразвукової обробки на показники якості одержаної наноцелюлози. Гідроліз целюлози проводили розчинами сульфатної кислоти з концентрацією від 20% до 60%, впродовж 5 – 60 хвилин, за температури 20, 45 і 60 °С.

Аналіз отриманих даних показав, що використання сульфатної кислоти концентрацією нижче 30 % та температури 20 °С впродовж до 60 хв є недостатнім для одержання наноцелюлози. Це пояснюється тим, що за відносно короткої тривалості і низької температури дія сульфатної кислоти не призводить до розриву 1-4 глікозидних зв'язків між елементарними ланками целюлози і розчиненню аморфних частин макромолекул целюлози.

Для отримання експериментально-статистичних моделей процесу одержання наноцелюлози, що описують залежність міцності на розрив та оптичної прозорості від основних технологічних параметрів, проведено розрахунки і аналіз відповідно неповного плану на кубі.

Оптимізація математичних моделей процесу отримання наноцелюлози за методом бажаності Харрінгтона показала, що оптимальними умовами проведення процесу гідролізу є: концентрація кислоти 43-50 %, тривалість гідролізу 60-75 хв, температура 48 - 58 °С, тривалість ультразвукової обробки 30-60 хв. При цьому значення узагальненої функції бажаності Харрінгтона знаходиться в межах 0,58 - 0,75, що відповідає показникам «задовільний» або «добре» за шкалою бажаності.

На рис. 3 наведено мікрофотографії ТЕМ і АФМ наноцелюлози, отриманої гідролізом целюлози розчинами сульфатної кислоти.



а – солом'яна наноцелюлоза; б – наноцелюлоза з сульфатної целюлози, в, г – наноцелюлоза з міскантусу

Рисунок 3 – а, б – ТЕМ наноцелюлозних суспензій, в, г – АСМ-зображення наноцелюлози

Як видно із рис. 3 а, б, термомеханохімічна обробка целюлози призводить до утворення різних мереживних сіток з різним поперечним розміром наноцелюлози. Топографічна характеристика органосольвентної наноцелюлози із НДРС та її 3D проекції з визначенням поперечних розмірів зразка на прикладі наноцелюлози із стебел міскантусу за даними атомно-силового методу наведено на рис. 3 в, г.

В таблиці 3 наведено максимальні значення показників якості наноцелюлози, отриманої в результаті гідролізу органосольвентних целюлоз із НДРС за концентрації сульфатної кислоти 43%. Зміна співвідношення аморфної і кристалічної частин органосольвентної целюлози із НДРС та отриманої з неї наноцелюлози досліджено рентгеноструктурним методом. В таблиці 3 наведено значення індексів кристалічності органосольвентної целюлози та наноцелюлози із різної НДРС. Як видно із наведених даних, рентгеноструктурним методом підтверджено збільшення частки кристалічної частини в отриманих зразках наноцелюлози в результаті проведення процесу гідролізу органосольвентних целюлоз.

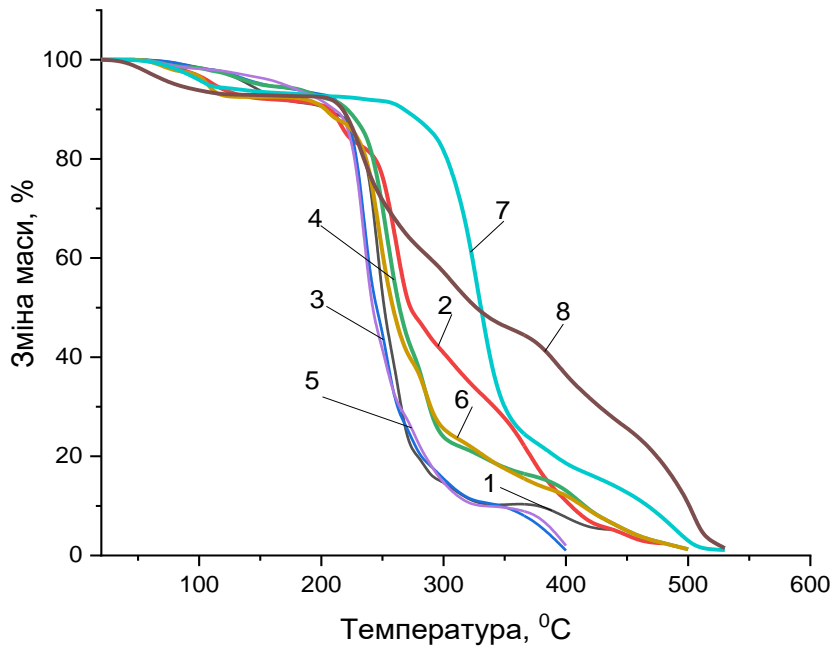
Таблиця 3

Порівняння показників якості отриманої наноцелюлози за умов гідролізу 43% сульфатною кислотою з різних представників НДРС

Вихідна сировина	Щільність, г/см ³	Діаметр частинок, нм	Міцність на розрив, МПа	Прозорість, %	Індекс кристалічності, %
Пшенична солома	1,30	10 – 30	42,3	70	72,5 (66,2*)
Волокна льону	1,37	20 – 60	70	60	62,0 (74,6)
Волокна кенафу	1,39	10 – 28	66	72	80,0 (76,6)
Стебла міскантусу	1,32	10 – 18	62	74	76,7 (71,9)

*- в дужках наведено індекс кристалічності відповідної органосольвентної целюлози

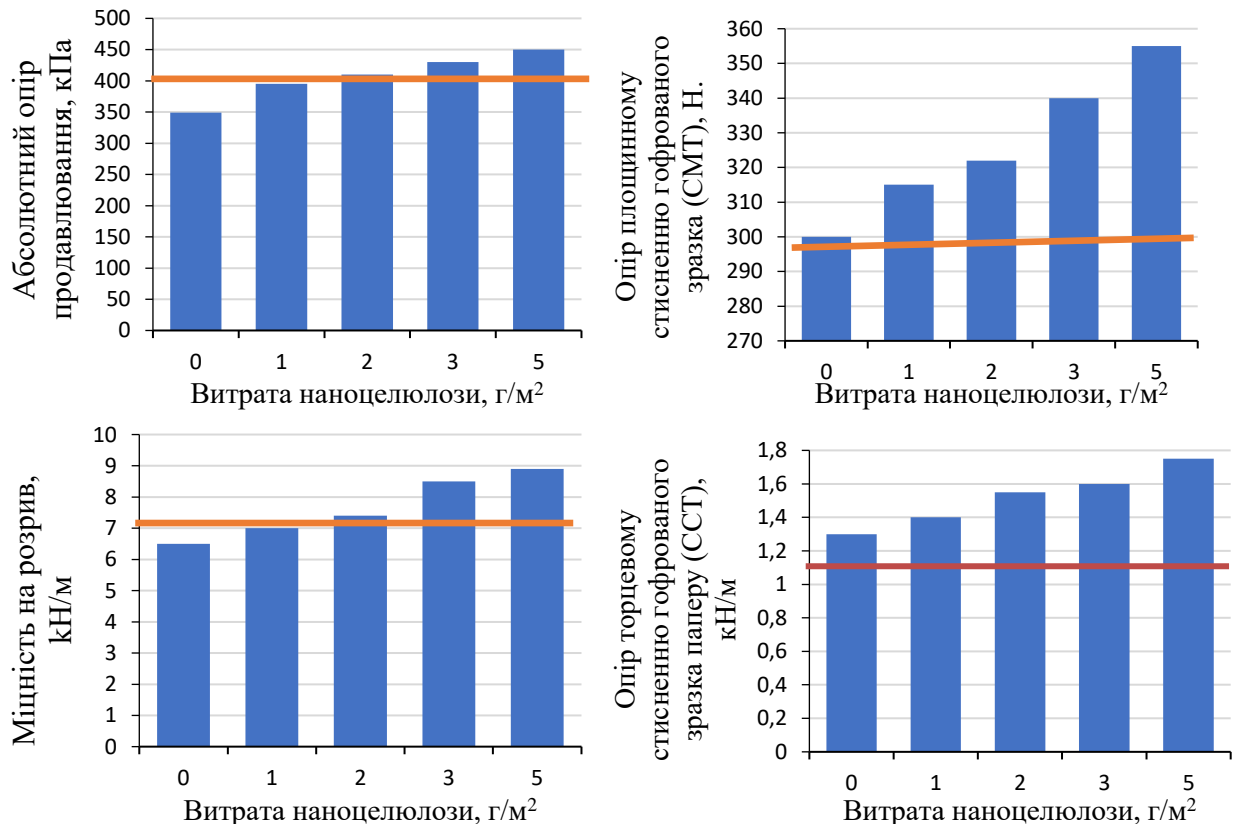
Методом термогравіметричного аналізу (рис. 4) досліджено зміну термостабільності зразків органосольвентних целюлоз із НДРС та наноцелюлозних плівок. Як видно із даних рис. 4, для наноцелюлозних плівок спостерігається плавна втрата маси в інтервалі температур 240-500 °С, а остаточне розкладання спостерігається за температури більше 500 °С, що пояснюється утворенням щільної структури між молекулами целюлози під дією на них термохімічної обробки та ультразвукової гомогенізації. Поведінка целюлози після гідролізу сульфатною кислотою відрізняється від поведінки вихідної органосольвентної целюлози і характеризується більш високою температурою розкладання, що обумовлена утворенням більш щільної кристалічної структури наноцелюлози.



- 1 – солом'яна целюлоза (ОСЦ);
 2 – наноцелюлоза з ОСЦ;
 3 – кенафова целюлоза (ОКЦ);
 4 – наноцелюлоза з ОКЦ;
 5 – льняна целюлоза (ОЛЦ);
 6 – наноцелюлоза з ОЛЦ;
 7 – целюлоза з міскантусу (ОМЦ); 8 – наноцелюлоза з ОМЦ

Рисунок 4 – Гравіметричні криві термічного аналізу целюлози і НЦ із НДРС

У п'ятому розділі показано застосування наноцелюлози в композиції паперу, картону і цементу. Показано, що використання наноцелюлози на поверхню паперу для гофрування (рис. 5) з витратою 5 г/м² збільшує показник опору площинному стисканню паперу на 34%, що на 15% більше, ніж вимоги стандарту. Встановлено позитивний вплив наноцелюлози із НДРС як зміцнюючої добавки у композиції картону тарного макулатурного (рис. 6), офсетного паперу і картону для плоских шарів гофрокартону.



а - опір площинному стисканню гофрованого зразка паперу; б - опір продавленню; в - питомий опір розриву; г - опір торцевому стисненню гофрованого зразка паперу; * – вимоги стандарту

Рисунок 5 – Залежність фізико-механічних показників паперу для гофрування від витрат наноцелюлози

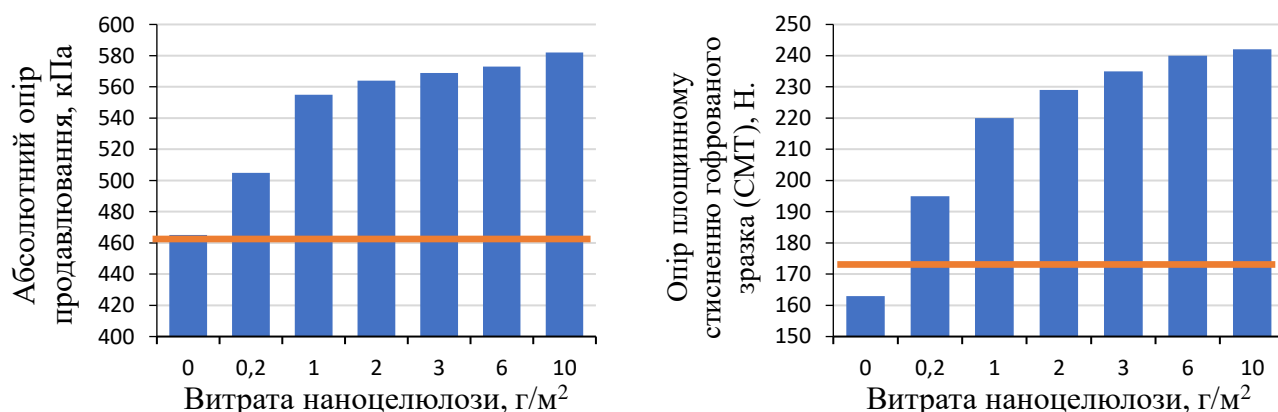
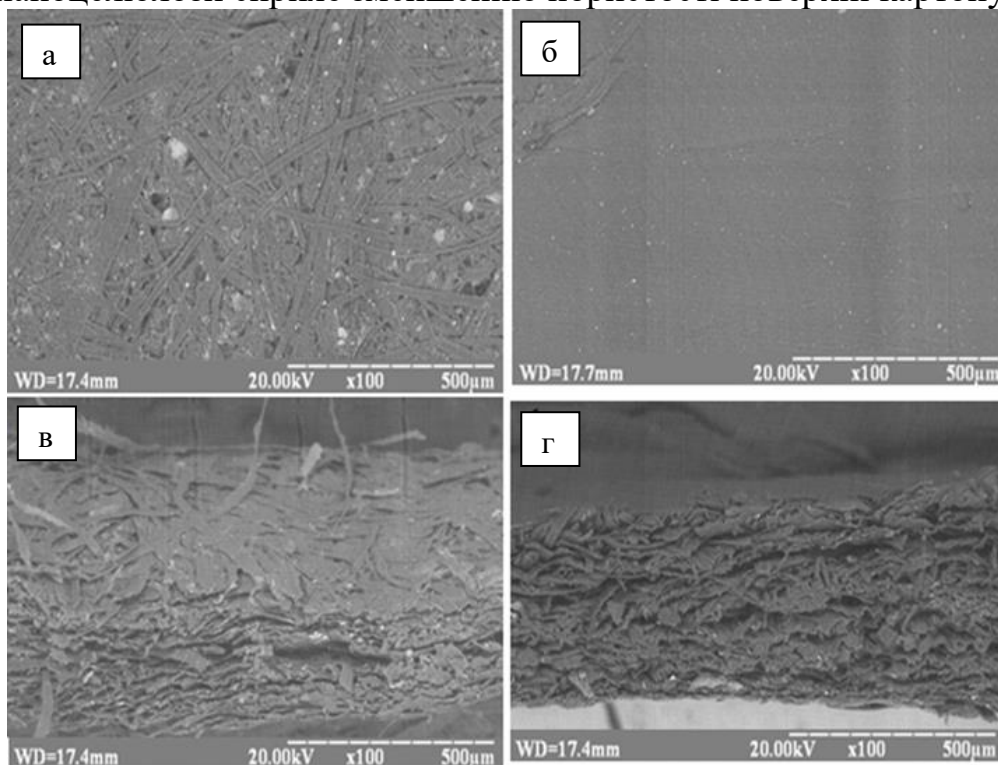


Рисунок 6 – Залежності фізико-механічних показників картону тарного макулатурного від витрат наноцелюлози із солом'яної целюлози

Аналіз знімків СЕМ картону тарного макулатурного (рис. 7) показав, що поверхня картону без нанесення наноцелюлози має пористу структуру, макулатурні волокна довгі і чітко виражені. Поверхнєве покриття суспензією наноцелюлози сприяє зменшенню пористості поверхні картону.



*а - без покриття;
б - з покриттям з наноцелюлози; в і г вигляд поперечного перерізу а і б відповідно*
Рисунок 7 – СЕМ зображення картону тарного макулатурного

При цьому поверхня стає більш рівною і гладкою. Відбувається зменшення кількості пор між шарами та збільшення щільності картону. Поперечний переріз картону (рис. 7,в) показує, що волокна розміщують у шарах картону із пухкою структурою та порожнинами між ними, а після нанесення на його поверхню наноцелюлози щільність поверхневого шару картону зростає (рис. 7,д). Таким чином, використання наноцелюлози з витратою 0,2 г/м² поверхні картону дозволяє отримати зразки з показниками, які відповідають вимогам стандарту. Дані електронної мікроскопії (рис. 7) підтверджують, що зростання значень показників

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

У дисертаційній роботі розроблено ресурсощадну технологію одержання із недеревної рослинної сировини наноцелюлози, яка зменшує обсяги використання деревини і забруднення довкілля, покращує показники композиційних матеріалів на основі наноцелюлози (картонно-паперової продукції, цементних сумішей, тощо). За результатами проведених досліджень зроблено наступні висновки

1. Обґрунтовано актуальність наукового дослідження. Показано, що в світовій целюлозо-паперовій промисловості основною сировиною для одержання целюлози, придатної для перероблення на наноматеріали, є деревина, запаси і приріст якої не можуть забезпечити зростаючі потреби виробництва, особливо для країн, які мають обмежені запаси вільної деревини, зокрема для України. Тому розробка та впровадження екологічно безпечних технологічних схем одержання целюлози і наноцелюлози із НДРС є актуальною науково-практичною задачею.

2. Встановлено, що вміст целюлози в стеблах пшеничної соломи і міскантусу, волокнах льону і кенафу становить 46 – 61%, а лігніну коливається в межах 13,6 – 27,8%, що є близьким до хімічного складу деревини і дозволяє використовувати їх як сировину для одержання целюлози з метою розширення сировинної бази для целюлозо-паперової і хімічної промисловостей та збереження лісових насаджень.

3. Досліджено органосольвентні способи делігніфікації рослинної сировини. Встановлено, що процес делігніфікації пшеничної соломи в системі ізобутанол – КОН – гідразин дозволяє одержати целюлозу зі ступенем делігніфікації до 97%, яка за основними фізико-механічними показниками не поступається промисловій целюлозі із хвойної деревини. Показано, що константи швидкості процесу делігніфікації пшеничної соломи зростають з підвищенням температури варіння, енергія активації становить 75,8 кДж/моль, а процес делігніфікації описується рівнянням другого порядку.

4. Методом ^1H ЯМР доведено, що верхній шар відпрацьованого розчину після варіння целюлози в середовищі ізобутанолу відповідає спектру ізобутанолу, що свідчить про можливість його повторного використання для варіння целюлози.

5. Встановлено, що проведення попередньої лужної обробки НДРС 5% розчином NaOH за температури 97 ± 2 °C впродовж 90 хв. призводить до видалення понад 50% лігніну та близько 80% мінеральних речовин із рослинної сировини, що сприяє подальшій ефективній її делігніфікації. Показано, що проведенням варіння целюлози в розчині пероцтової кислоти впродовж 180 хв отримано целюлозу з вмістом лігніну до 0,61% та мінеральних речовин до 0,09%, яка придатна для подальшого одержання з неї наноцелюлози.

6. Розроблено схему одержання целюлози з НДРС у дві стадії: органосольвентного варіння і лужної обробки. Доведено, що проведення органосольвентного варіння целюлози із НДРС впродовж 240 хв зменшує вміст лігніну і золи на 90% у рослинній сировині, а подальша її лужна обробка розчином NaOH сприяє видаленню залишкового вмісту лігніну та мінеральних речовин та отримання целюлози, яка відповідає вимогам до целюлоз для хімічного перероблення.

7. Встановлено, що розчин NaOH концентрації 20% зменшує на порядок вміст залишкового лігніну в целюлозі і майже в 3 рази більш ефективно вилучає залишковий вміст мінеральних речовин в органосольвентній целюлозі у порівняння з дією розчину NaOH концентрації 5%.

8. Доведено, що обробкою целюлози механічним розмелюванням, проведенням кислотного гідролізу сульфатною кислотою концентрацією 43% та обробкою ультразвуком одержано наноцелюлозні плівки, які мають прозорість до 78% у видимому спектральному діапазоні, модуль Юнга до 8,8 ГПа і міцність на розрив до 78 МПа.

9. Показано, що щільність наноцелюлозних плівок із НДРС досягає $1,5 \text{ г/см}^3$, прозорість – до 80%, міцність на розрив – до 120 МПа. Методами ТЕМ та АСМ встановлено, що поперечні розміри частинок наноцелюлози знаходяться в межах 10-60 нм. Рентгеноструктурний аналіз показав, що наноцелюлоза має індекс кристалічності до 80%.

10. З використанням алгоритму неповного плану на кубі отримано експериментально-статистичні моделі процесу гідролізу органосольвентної целюлози із НДРС для одержання наноцелюлози. Вирішено задачу багатокритеріальної оптимізації за детермінованих умов із застосуванням функції бажаності Харрінгтона, за яких рекомендованими умовами одержання наноцелюлози є концентрація сульфатної кислоти 43 – 50 %, тривалість гідролізу 60 - 90 хв, температура 60 °С, тривалість ультразвукової обробки 60 хв.

11. Одержано композиційні матеріали на основі наноцелюлози із НДРС. Встановлено, що нанесення 5 г/м^2 наноцелюлози на поверхню паперу збільшує показник опору площинному стисканню гофрованого зразка паперу на 34%, що перевищує на 15% вимоги стандарту. Показано позитивний вплив наноцелюлози як зміцнюючої добавки у композиції офсетного паперу, картону тарного і картону для плоских шарів гофрокартону за рахунок утворення додаткових водневих зв'язків між волокнами целюлози і частинками наноцелюлози із НДРС.

12. Встановлено, що використання наноцелюлози з НДРС у кількості 0,1% від маси цементного тіста зменшує кількість води для замішування цементного тіста і прискорює процес тверднення, яка призводить до збільшення міцності на стик цементних зразків на 29,6% і 37% після 2 та 28 діб тверднення, відповідно.

13. Розроблено технологічні інструкція виробництва органосольвентної целюлози і наноцелюлози із недревної рослинної сировини. Підтверджено актом впровадження на підприємстві цементної промисловості доцільність введення наноцелюлози в цементну композицію.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. V. Barbash, O. Yaschenko, S. Alushkin, A. Kondratyuk, O. Posudievsky, V. Koshechko, Effect of mechanochemical treatment of cellulose on characteristics of nanocellulose films. Nanoscale Research Letters, 2016, 11:410, DOI: 10.1186/s11671-016-1632-1, наукове фахове видання іноземних держав, наукометрична база Scopus (здобувачка приймала участь у дослідженнях з отримання наноцелюлози та аналізу показників якості наноцелюлозних плівок).

2. Barbash V.A., **Yashchenko O.V.**, Shniruk O.M. Preparation and Properties of Nanocellulose from Organosolv Straw Pulp. *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12:241, наукове фахове видання іноземних держав, наукометрична база Scopus (здобувачка приймала участь в отриманні органосольвентної целюлози зі стебел солом, проведенні кислотного гідролізу для отримання наноцелюлози, одержанні показників якості наноцелюлозних плівок та аналізу отриманих результатів)

3. Barbash V.A., **Yashchenko O.V.**, Opolsky V.O. Effect of hydrolysis conditions of organosolv pulp from kenaf fibers on the physicochemical properties of the obtained nanocellulose. *Theoretical and experimental chemistry*, 2018, Vol. 54, No. 3, pp. 193 – 198. Наукове фахове видання України, наукометрична база Scopus (здобувачка приймала участь в проведенні отримання органосольвентної целюлози з волокон кенафу; отриманні наноцелюлози, аналізі результатів XRD, TGA, AFM, TEM).

4. Barbash V.A., **Yashchenko O.V.**, Vasylieva O.A. Preparation and Properties of Nanocellulose from *Miscanthus x giganteus*. *Journal of Nanomaterials*, vol. 2019, Article ID 3241968, 8 pages, 2019. наукове фахове видання іноземних держав, наукометрична база Scopus (здобувачка приймала участь в отриманні органосольвентної целюлози зі стебел міскантусу, отриманні наноцелюлози, аналізі проведених досліджень методами XRD, TGA, AFM, TEM).

5. Barbash V.A., **Yashchenko O.V.** Preparation, Properties and Application of *Miscanthus* Nanocellulose as Coating Layer. in Book: *Microstructure and Properties of Micro- and Nanoscale Materials, Films, and Coatings (NAP 2019)*, Springer Proceedings Phys., v. 240, Chapter 19, p. 1-8. https://doi.org/10.1007/978-981-15-1742-6_19 наукове фахове видання іноземних держав, наукометрична база Scopus (здобувачка приймала участь в отриманні наноцелюлози, аналізі фізико-механічних показників зразків паперу з наноцелюлозним покриттям).

6. V. Barbash, **O. Yashchenko**. Preparation and application of nanocellulose from non-wood plants to improve the quality of paper and cardboard. *Applied Nanoscience*. наукове фахове видання іноземних держав, наукометрична база Scopus – 2020. №1, p. 1-12, doi:10.1007/s13204-019-01242-8 (здобувачка приймала участь в отриманні наноцелюлози, аналізі показників зразків паперу з наноцелюлозним покриттям).

7. **O. Yashchenko**. Use of biomass for a development of nanocellulose-based biodegradable flexible thin film thermoelectric material / [N. Klochko, V. Barbash, K. Klepikova та ін.]. // *Solar Energy*. – 2020. – №201. – С. 21–27. наукове фахове видання іноземних держав, наукометрична база Scopus і Web of Science (здобувачка приймала участь в отриманні наноцелюлозних плівок, аналізі результатів).

8. Барбаш В. А., **Ященко О. В.** Одержання солом'яної целюлози у системі ізобутанолу — гідразину — КОН. *Technology audit and production reserves*, 2014 - № 6/5 (20), - С. 17 – 20. наукове фахове видання України, наукометрична база Index Copernicus, РІНЦ). (здобувачка провела варіння целюлози, проаналізувала показники якості отриманої целюлози і відпрацьованого варильного розчину).

9. Barbash V.A., **Yashchenko O.V.** Obtaining of straw pulp in isobutanol medium. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»* 2015 - № 6, - с. 80 – 86 журнал включено до категорії "Б" Переліку наукових видань України (здобувачка провела варіння стебел

пшеничної соломи, дослідила показники якості отриманої целюлози, провела аналіз відпрацьованого варильного розчину та отриманих результатів).

10. Barbash V.A., **Yashchenko O.**, Kedrovska A. Preparation and properties of nanocellulose from peracetic flax pulp// Journal of Scientific Research and Reports, 2017, 16(1), p. 1 – 10. наукове фахове видання іноземних держав, що входить до наукометричних баз Index Copernicus, CrossRef (здобувачка приймала участь в отриманні целюлози із волокон льону, гідролізі целюлози для отримання наноцелюлози, аналізі результатів, одержаних методами XRD, TGA, AFM, TEM).

11. Barbash V. A., **Yashchenko O. V.**, Vasylieva O. A. Preparation and application of nanocellulose from Miscanthus x giganteus to improve the quality of paper for bags/ SN Applied Sciences (2020) 2:727. наукове фахове видання іноземних держав, що входить до наукометричних баз Google Scholar, INSPEC EBSCO, Emerging Sources Citation Index (здобувачка приймала участь в отриманні наноцелюлози, дослідженні показників зразків паперу з наноцелюлозою, аналізі результатів).

12. Barbash V., Yashchenko O. Preparation, properties and use of nanocellulose from non-wood plant materials/ Chapter in the book "Novel Nanomaterials" edited by Dr. Karthikeyan Krishnamoorthy, IntechOpen, October 27th 2020, pp. 1-23, DOI:10.5772/intechopen.94272. наукове фахове видання іноземних держав, наукометрична база Web of Science Core Collection. (здобувачка приймала участь в аналізі отриманих результатів і підготовці матеріалів до публікації).

13. Starokadomsky D, Barbash V, Reshetnyk M, Starokadomska A, Kokhtych L, Shulga S, **Yashchenko O.** Resistance and strength of bio-compatible epoxy-cellulose composites, as a function of concentration and dispersity of cellulose filler/ Biomed J Sci & Tech Res 31(3)-2020. pp. 24211 - 24218, BJSTR. MS.ID.005103. наукове фахове видання іноземних держав, що входить до наукометричних баз Index Copernicus, CrossRef. (здобувачка приймала участь в отриманні целюлози і наноцелюлози із рослинної сировини, аналізі проведених досліджень).

Патенти на корисну модель:

14. Барбаш В.А., **Ященко О. В.** Спосіб одержання ВНФ. Патент України на корисну модель № 97531. – Опубл. 25.03.2015 р.

15. Барбаш В.А., **Ященко О. В.**, Алушкін С.А. Спосіб отримання наноцелюлози. Патент України на корисну модель № 108548. – Опубл. 25.07.2016 р.

16. Барбаш В.А., **Ященко О.В.**, Васильєва О.А. Спосіб поверхневої обробки паперу і картону. Патент України на корисну модель № 139535.–Опубл. 10.01.2020.

17. Барбаш В.А., **Ященко О.В.** Спосіб отримання целюлози. Патент України на корисну модель № 142602 – Опубл. 25.06.2020 р.

18. Барбаш В.А., **Ященко О.В.** Спосіб отримання наноцелюлози із недеревної рослинної сировини. Патент України на корисну модель № 139536. – Опубл. 10.01.2020 р.

Тези доповідей в збірках матеріалів конференцій:

19. Ковальчук В. О. **Ященко О. В.**, Барбаш В. А., Шнирук О.М. Композиційні матеріали на основі наноцелюлози// Збірка матеріалів X Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали» (2017 р.). с. 75-76.

20. **Ященко О.В.**, Флейшер Г.Ю., Барбаш В.А., Дослідження впливу наноцелюлози на властивості цементу// Збірка матеріалів XI Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали» (квітень 2018 р.). Укладачі: Мельник Л.І., Сікорський О.О. - 125 ст., с. 121-122

21. Barbash V. A., **Yashchenko O. V.**, Alushkin S. V. Obtaining of optically transparent nanocellulose films // “The International research and practice conference nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2015). Abstract book of participants of the International Summer School and International research and practice conference, 26 – 29 August 2015, Lviv, Edited by Dr. Olena Fesenko. – Lviv: Eurosvit, 2015. – P. 572.

22. Barbash V. A., **Yashchenko O. V.**, Alushkin S. V., Shniruk O. M. The influence of technological factors on the properties of optically transparent nanocellulose films // The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" NANO – 2016, Lviv, 2016. – p. 680

23. Barbash V. A., **Yashchenko O. V.**, Kovalchuk V. O. Optically transparent nanocellulose films from wheat straw // V International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO-2017 Chernivtsi, August 23 - 26, 2017

24. Barbash V.A., **Yashchenko O.V.** Composite materials based on nanocellulose / Conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2018), Kyiv

25. Barbash V.A., **Yashchenko O.V.** Nanocellulose from Oganosolv Kenaf Pulp and its Application in Paper Industry // NAP 2018 the 2018 IEEE 8th International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties»

26. Barbash V.A., **Yashchenko O.V.** Optically transparent nanocellulose films from *Miscanthus x giganteus* . The International research conf. “Nanotechnology and nanomanerials” (NANO 2019), Lviv, p. 491.

27. Barbash V.A., **Yashchenko O.V.** Preparation, Properties and Application of *Miscanthus* Nanocellulose as Coating Layer / 9th International conf. on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2019), 15-20.09.2019, Odessa.

28. Barbash V. A., **Yashchenko O. V.**, Alushkin S. V. Preparation methods of obtaining nanocellulose films // Book of abstracts “Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology” 21-25 September, 2015, Kyiv.

29. Барбаш В. А., **Ященко О. В.**, Шнирук О. М., Ковальчук В.О Отримання наноцелюлози із стебел пшеничної соломи / IX Міжнародна науково-технічна Web-конференція «Композиційні матеріали», 20.03 – 15.05. 2016 р.

30. V. A. Barbash, **O. V. Yashchenko**, S. V. Alushkin, O. M. Shniruk. The Influence of technological factors on the properties of optically transparent nanocellulose films / Abstract book of participants of the International Summer School and International research and practice conference, 24 – 27 August 2016, Lviv, Edited by Dr. Olena Fesenko. – Lviv: Eurosvit, 2016. – P. 377.

31. Barbash V.A., **Yashchenko O.V.**, Gondovska A.S. Preparation and properties of nanocellulose from reed stalks The International research conf. “Nanotechnology and nanomanerials” (NANO 2020), Lviv, p. 491.

АНОТАЦІЯ

Ященко О. В. Ресурсоощадна технологія одержання наноцелюлози із недеревної рослинної сировини. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – «Технологія полімерних і композиційних матеріалів» – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена розробці ресурсоощадної технології отримання із недеревної рослинної сировини наноцелюлози та композиційних матеріалів на її основі.

Доведена можливість отримання целюлози для виробництва наноцелюлози термохімічною обробкою недеревної рослинної сировини в органічних розчинниках. Розраховано константи швидкості та енергія активації процесу делігніфікації пшеничної соломи. Удосконалено процес гідролізу органосольвентної целюлози розчинами сульфатної кислоти зниженої концентрації. Розраховано математичні моделі процесу гідролізу целюлози із НДРС та ефективні значення технологічних параметрів отримання наноцелюлози.

Встановлено позитивний вплив наноцелюлози як зміцнюючої добавки у композиції картонно-паперової продукції. Доцільність введення наноцелюлози в цементну композицію підтверджено актом впровадження на підприємстві цементної промисловості.

Ключові слова: недеревна рослинна сировина, органосольвентне варіння, целюлоза, наноцелюлоза, композиційний матеріал, папір, картон, цемент

SUMMARY

Yashchenko O. V. Resource-saving technology for nanocellulose production from non-wood plant raw materials. - Qualification scientific work as the manuscript.

Thesis for a degree of Candidate of Engineering in specialty 05.17.06 - «Technology of polymeric and composite materials» - National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to the production from non-wood plant raw materials of nanocellulose and composite materials based on it.

The processes of cooking pulp from non-wood plant raw materials in organic solvents in order to obtain cellulose suitable for chemical processing have been studied. It was found that preliminary alkaline treatment of plant raw materials with a 5% NaOH solution at a temperature of $(97 \pm 2)^\circ\text{C}$ for 90 min leads to the removal of more than 50% of lignin and about 80% of minerals from plant materials, which contributes to subsequent efficient delignification in the process of organosolv pulping. Organosolv pulping in a mixture of peracetic acid for 180 min allows to obtain pulp with a minimum content of lignin (up to 0.61%) and minerals (up to 0.09%), which is suitable for subsequent production of nanocellulose from it.

The process of hydrolysis of organosolv pulp with sulfuric acid solutions has been improved. Effective parameters of technological factors of nanocellulose production were obtained experimentally and with the use of mathematical methods. It has been proven that as a result of the hydrolysis of organosolv pulp from non-wood plant raw materials and the treatment of the suspension with ultrasound, nanoparticles with a transverse size of 10-60 nm and a crystallinity index of up to 80% were obtained. The obtained nanocellulose films are characterized by tensile strength up to 70 MPa and transparency up to 74% in the visible region of the spectrum.

It were established, dependences of the quality indicators of nanocellulose (density, thickness, transparency, physical and mechanical parameters) of the main technological parameters: temperature, duration of hydrolysis and ultrasound treatment, concentration of sulfuric acid. In order to determine the quality indicators of organosolv cellulose and nanocellulose, a number of chemical and instrumental methods of analysis were performed. Analysis of the chemical composition of non-wood plant raw material showed the feasibility of using it as a source of cellulose. Images of scanning electron microscopy confirmed the size loss of stems and fibers of plant raw materials and cellulose as a result of their thermochemical treatment. The X-ray spectra of the feedstock, cellulose and nanocellulose indicate an increase in the crystallinity index of the material with each subsequent step of thermochemical treatment.

Transmission electron microscopy and atomic force microscopy were performed to determine the size of obtained nanocellulose samples. Analysis of the study of nanocellulose solutions from the investigated representatives of non-wood plant raw materials, confirmed the receipt of nanoparticles of material in size 16 - 40 nm.

The positive effect of nanocellulose application on the physical and mechanical properties of paper and cardboard was established. The use of nanocellulose on the surface of paper and cardboard has shown that the application of 5 g/m² of nanocellulose, the resistance of corrugated paper to flat compression increases by 34% that is 15% more than the standard requirements.

It was found that the use of 0.1% nanocellulose by weight of cement paste reduces the amount of water required for its mixing by 17% accelerates the curing process and increases the adhesion strength of cement samples by 37%, which allows the use of nanocellulose in cement slurries and repair mixtures. The feasibility of introducing nanocellulose into the cement composition is confirmed by the act of implementation at the cement industry enterprise.

Keywords: non-wood plant raw material, organosolv cooking, pulp, nanocellulose, composite material, paper, cardboard, cement.